

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 05 OCT 2000	
WIPO	PCT

10-031842

1/2

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

EP-00/06956

**Aktenzeichen:**

199 34 173.7

**Anmeldetag:**

21. Juli 1999

**Anmelder/Inhaber:**

Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der  
Wissenschaften e.V., München/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren und Vorrichtung zur Clusterfragmentation

**IPC:**

B 01 J, H 05 H, H 01 J

FTU

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 3. August 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Weihmayr



v. Bezold & Sozien · Akademiestr. 7 · D-80799 München

Dieter v. Bezold

Dr. rer. nat.

Peter Schütz

Dipl.-Ing.

Wolfgang Heusler

Dipl.-Ing.

Oliver Hertz

Dr. rer. nat., Dipl.-Phys.

Jürgen Wilhelm

Dipl.-Phys.

Patentanwälte

European Patent and

Trademark Attorneys

---

Akademiestr. 7

D-80799 München

Tel.: +49-89-38 999 80

Fax: +49-89-38 999 850

eMail: info@sombez.com

14956 Hz/Vu

Max-Planck-Gesellschaft  
zur Förderung der Wissenschaften e.V.  
Hofgartenstraße 8  
D-80539 München

## Verfahren und Vorrichtung zur Clusterfragmentation

### ZUSAMMENFASSUNG

Ein Verfahren zur Clusterfragmentation umfaßt die Erzeugung mindestens eines Clusters, der eine Trägersubstanz enthält, und die Fragmentation des Clusters in Clusterfragmente, wobei der Cluster vor der Fragmentation mit mindestens einem Reaktionspartner beladen wird und der Reaktionspartner nach der Fragmentation Teil mindestens eines Clusterfragments ist. Es werden auch ein Clusterstrahlsystem zur Durchführung des Verfahrens und Anwendungen der Clusterfragmentation zur Analyse und Reinigung von Oberflächen, zur Analyse von Clustern und beim Betrieb von Ionentriebwerken beschrieben (Fig. 1).

## Verfahren und Vorrichtung zur Clusterfragmentation

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Clusterfragmentation, insbesondere ein Clusterfragmentationsverfahren zur Erzeugung elektrisch ungleich geladener Teilchen und/oder zur Manipulierung elektrisch neutraler Teilchen, und Vorrichtungen zur Clusterfragmentation. Die Erfindung betrifft auch Anwendungen der Clusterfragmentation zur Substanzanalyse an Grenzflächen, zur Reinigung von Oberflächen, und beim Aufbau von Ionenquellen und/oder Ionentriebwerken, und Anwendungen, bei denen Cluster (bzw. Aerosole), insbesondere solche natürlichen Ursprungs, auf ihre Menge bzw. Zusammensetzung hin analysiert werden sollen.

Die Einflußnahme auf bzw. die Detektion von elektrisch neutralen Teilchen ist wegen ihrer nur schwach ausgeprägten Wechselwirkung mit der Umgebung mit einem relativ hohen technischen Aufwand verbunden. Die Coulomb-Wechselwirkung elektrisch geladener Teilchen hingegen erlaubt eine einfache Manipulation unter Verwendung elektromagnetischer Felder und auch eine vereinfachte Detektion, z.B. durch direkte elektrometrische Messung. Es besteht daher ein Interesse an der Umwandlung elektrisch neutraler Atome, Moleküle oder entsprechender Atom- oder Molekülgruppen in entsprechende geladene Teilchen (Ionisierung). Allgemein erfolgt der Übergang vom elektrisch neutralen zum geladenen Teilchen durch Hinzufügen mindestens eines Ladungsträgers, z.B. eines Elektrons, an ein neutrales Teilchen bzw. durch ein Entfernen von Ladungsträgern, so daß auf dem ursprünglich neutralen Teilchen eine Nettoladung verbleibt. Die wichtigsten allgemein bekannten Ionsierungstechniken umfassen die Elektronenstoß-Ionisation, die Laser-Ionisation, die Elektronen-Anlagerung und die Plasma-Ionisation.

Bei den bekannten Verfahren zur Erzeugung positiver Ionen erfolgt in der Regel eine einstufige Ionisierung, bei der die dem Neutralteilchen praktisch instantan zugeführte Energie ausreichend groß ist, um mindestens ein Elektron vollständig vom entstehenden Kation zu trennen. Die abgetrennten Elektronen werden normalerweise nicht weiter verwendet, so daß sich pro aufgewendeter Ionisierungsenergie-Einheit nur ein relevanter Ladungsträger erzeugen läßt.

Ein generelles Problem bei der herkömmlichen Ionisierung ist die quantitative Umwandlung neutraler Teilchen in entsprechende Ionen. Es wird der angestrebte Ionisierungsgrad (Verhältnis der Zahl ionisierter Teilchen zur ursprünglich vorhandenen Neutralteilchenzahl) möglichst nahe Eins nur unter hohem technischen Aufwand erreicht. Häufig ist die Ionisierung mit einer Zerstörung der ursprünglichen Neutralteilchen verbunden. Die herkömmlichen Ionisierungstechniken sind auf die Erzeugung leichter Ionen (geladene Moleküle oder Molekülgruppen) beschränkt. In verschiedenen Anwendungsbereichen, wie z.B. bei der Oberflächenbearbeitung und beim Betrieb von Iontriebwerken besteht jedoch ein Interesse an der Erzeugung von besonders vielen und besonders schweren Ionen.

Nicht nur die Beeinflussung und Detektion elektrisch neutraler Teilchen ist mit technischen Schwierigkeiten verbunden, sondern auch ihr Transfer in die Gasphase: Insbesondere bei größeren molekularen Verbänden, wie z.B. biologisch relevante Makromoleküle oder DNA-Fragmente, ist die Wechselwirkung mit dem Trägermaterial oder dem umgebenden Lösungsmittel so stark, daß beim Versuch eines Ab- bzw. Herauslösens auch intramolekulare Bindungen gebrochen werden und so der Transfer in die Gasphase mit einer Zerstörung der Ausgangssubstanz einhergeht.

Durch den Transfervorgang wird das Molekül in der Regel auch stark erhitzt (Anregung von Rotations-, Schwingungs- und elek-

tronischen Freiheitsgraden). In der Gasphase besitzt das Molekül keinen effizienten Weg, diese überschüssige Energie abzuführen (fehlende Ankopplung an ein Wärmebad). Als Folge kann es wiederum zum Brechen von Molekülbindungen oder zur Denaturierung kommen. Eine spektroskopische Analyse ist ebenfalls durch den hohen Anregungszustand behindert. Der schonende Transfer großer Moleküle in die Gasphase ist von technischer Bedeutung, etwa als erster Schritt einer massenspektrometrischer Analyse.

Eine bekannte Methode für den Transfer großer Moleküle in die Gasphase stellt das MALDI-Verfahren (matrix assisted laser distortion ionization) dar (z.B. US-Patent 58 28 063). Die Kosten des hierfür benötigten Lasers schränken die Anwendung jedoch stark ein.

Die Erzeugung von Atom- oder Molekülverbänden in Form sogenannter Cluster ist allgemein bekannt. Cluster sind sowohl wegen ihrer besonderen, sich vom Festkörperzustand unterscheidenden Stoffeigenschaften als auch als manipulierbare Teilchen z.B. bei der Modifizierung oder Reinigung von Oberflächen von Interesse. Von W. Skinner et al. ("Vacuum Solutions", März/April 1999, Seite 29 ff) werden beispielsweise Anwendungen ionisierter Cluster aus Gasatomen bei der Oberflächenbearbeitung beschrieben.

Ein bekanntes Verfahren zur Erzeugung ionisierter Teilchen ist durch die Clusterfragmentation von Wasser- und Schwefeldioxid-Clustern gegeben, die jedoch aus den unten angegebenen Gründen bisher lediglich von theoretischer Bedeutung ist. So beschreiben beispielsweise A.A. Vostrikov et al. in "Chemical Physics Letters" Band 139, 1977, Seite 124 ff, in "Z. Phys. D", Band 20, 1991, Seite 61 ff, und in "Z. Phys. D", Band 40, 1997, Seite 542 ff, die Ionisierung von Wasserclustern beim Auftreffen auf Festkörperoberflächen. Des weiteren ist aus der Publikation von Wolfgang Christen, Karl-Ludwig Kompa, Hartmut

Schröder und Heinrich Stülpnagel in "Ber. Bunsenges. Phys. Chem.", Band 96, 1992, Seite 1197 ff, die Ionisierung von  $\text{SO}_2$ -Clustern bei mechanischer Streuung an Einkristalloberflächen bekannt. Die Bildung ionisierter Clusterfragmente beim Aufprall von  $\text{H}_2\text{O}$ -Clustern auf Oberflächen wird mit der Autoprotolyse des Wassers gemäß  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$  erklärt. Die zum Zeitpunkt des Aufpralls in verschiedenen Teilchen des Clusters befindlichen Ionen  $\text{H}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$  werden durch die Fragmentation voneinander getrennt und mit verschiedenen Clusterfragmenten mitgeführt, die dann nach außen elektrisch geladen sind.

Die Ionisierung durch Clusterfragmentation besitzt bisher keine praktische Bedeutung, da sie auf  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{SO}_2$  beschränkt ist und einen extrem geringen Wirkungsgrad besitzt. So ist bei Normalbedingungen im Wasser nur jedes  $10^9$ -te Teilchen ionisiert. Dementsprechend ist auch die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung geladener Clusterfragmente außerordentlich gering. Weitere Untersuchungen zur Clusterfragmentation von  $\text{H}_2\text{O}$  (siehe Publikation von P. U. Andersson et al. in "Z. Phys. D", Band 41, 1997, Seite 57 ff) sind auf den Einfluß eines Elektronentransfers von der durch einen Cluster getroffenen Oberfläche in den Cluster und auf die damit verbundene Ionisierung der Clusterfragmente gerichtet.

Es sind auch Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von Metallatom-dotierten Clustern bekannt. So wird von R. Takaso et al. in "J. Phys. Chem. A", Band 101, 1997, Seite 3078 ff und von I. V. Hertel et al. in "Phys. Rev. Lett.", Band 67, 1991, Seite 1767 ff, eine Elektronendelokalisierung für Alkaliatome in Molekül-Clustern beschrieben. Des weiteren ist aus den Publikationen von R. N. Barnett et al. in "Phys. Rev. Lett.", Band 70, 1993, Seite 1775 ff, K. S. Kim et al. in "Phys. Rev. Lett.", Band 76, 1996, Seite 956 ff und von D. Feller et al. in "J. Chem. Phys.", Band 100, 1994, Seite 4981 ff, das Verhalten von Natrium in  $\text{H}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{NH}_3$ -Clustern beschrieben. Es wurde festgestellt, daß Natrium im gelösten

Zustand im Cluster ein reduziertes Ionisierungspotential bewirkt. Praktische Anwendungen konnten daraus bisher nicht abgeleitet werden. Die bisherigen Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften z.B. von Natrium in Clustern wurden in langlebigen Gleichgewichtszuständen durchgeführt, die jedoch bisher keine Aussagen zur Dynamik des Verhaltens von Ladungsträgern in Clustern zugelassen haben.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes Clusterfragmentationsverfahren zur Erzeugung geladener Teilchen und/oder zur Manipulierung elektrisch neutraler Teilchen bereitzustellen, das insbesondere mit einem erweiterten Bereich von Substanzen anwendbar ist und einen erhöhten und steuerbaren Wirkungsgrad besitzt. Die Aufgabe der Erfindung ist es auch, Vorrichtungen zur Implementierung eines derartigen Verfahrens anzugeben. Die Aufgabe der Erfindung besteht ferner in der Beschreibung neuartiger Anwendungsmöglichkeiten für geladene oder ungeladene Clusterfragmente, die mit dem verbesserten Clusterfragmentationsverfahren erzeugt worden sind.

Diese Aufgaben werden durch die Gegenstände der Patentansprüche 1, 21 bzw. 29 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und weitere Anwendungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Die Grundidee der Erfindung besteht darin, herkömmliche Clusterfragmentationsverfahren dahingehend weiter zu entwickeln, daß vor der eigentlichen Fragmentation, z. B. durch mechanischen Aufprall eines Clusters auf einer Grenzfläche, dieser mit einem Reaktionspartner beladen wird. Der Reaktionspartner besteht aus einzelnen Atomen oder Molekülen, Atom- oder Molekülverbänden oder er ist selbst ein Cluster oder Clusterfragment.

Als Cluster werden hier allgemein durch rein physikalische Kräfte (z. B. van der Waals-Kräfte oder H-Brückenbindungen)

relativ schwach gebundene Verbände von Atomen oder Molekülen oder Atom- oder Molekülaggregaten bezeichnet, deren innere Volumendichte mit der Dichte von Festkörpern vergleichbar ist, die jedoch nach außen den Charakter eines Gasphasenteilchens besitzen. Die (mittlere) Clustergröße wird anwendungsabhängig eingestellt und kann von wenigen Teilchen (z.B. rund 10) bis zu großen Teilchenzahlen (z.B. ein oder mehrere 1000) reichen. Die Cluster können auch so groß wie makroskopische Aerosol-Teilchen sein.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung besteht der Reaktionspartner aus elektrisch neutralen Molekülen, die durch physikalische Wechselwirkung mit der Trägersubstanz in die Clusterfragmente aufgenommen werden können.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besitzt der Reaktionspartner die Fähigkeit, mit den Teilchen des Clustermaterials (Trägersubstanz) ein Paar elektrisch ungleich geladener Ladungsträger zu erzeugen. Während der induzierten Fragmentation des Clusters können diese erzeugten Ladungsträger auf verschiedenen Fragmenten des zerplatzenden Clusters zu liegen kommen und durch die Trägheitsbewegung der Clusterfragmente räumlich getrennt werden. Im Unterschied zum ursprünglichen Cluster, in dem sich die Ladungsträger nach außen gegenseitig neutralisierten, fällt durch die räumliche Trennung der Fragmente und damit der einzelnen Ladungsträger die gegenseitige Abschirmung fort, so daß die voneinander getrennten, geladenen Clusterfragmente nach außen elektrisch geladene, freie Teilchen bilden, die im folgenden auch als Ionen bezeichnet werden.

Die Ladungsträgerpaarerzeugung erfolgt spontan durch eine chemische Reaktion oder eine Ionisierung des Reaktionspartners oder alternativ durch äußere Anregung, indem beispielsweise ein Ladungsträgertransfer durch Lichteinstrahlung oder mechanischen Stoß induziert wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß die



Ladungsträger sich auf unterschiedlichen Fragmenten befinden, kann durch Wahl von Clustergröße, Clustergeschwindigkeit und Fragmentationsbedingungen beeinflusst werden. Generell erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, wenn als Reaktionsprodukte Ladungsträger entstehen, die eine hohe Beweglichkeit innerhalb des Clusters besitzen (z.B. Elektronen oder Protonen in Wasserstoffbrücken gebundenen Clusters), da es in diesem Fall zu einer räumlichen Entfernung bereits innerhalb des Clusters kommt.

In einer bevorzugten Ausführung kommt es gleichzeitig zu einer Ionisierung der Clusterfragmente gemäß eines der erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Trägheitssubstanz, durch die die Cluster gebildet werden, besteht vorzugsweise aus polaren Molekülen, d.h. aus Molekülen, die ein eigenes Dipolmoment besitzen, beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SF}_n$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CHClF}_2$ , oder Isobuten. Die polaren Moleküle besitzen den Vorteil, die Coulomb-Wechselwirkung im Cluster befindlicher Ionen abzuschwächen. Zudem fördert eine polare Umgebung ganz allgemein den Ablauf ionischer Reaktionen. Des weiteren erleichtert die stärkere Dipol-Wechselwirkung der Moleküle die Aufnahme von Reaktionspartnern.

Die Beladung des zu fragmentierenden Clusters mit dem Reaktionspartner erfolgt während der Clustererzeugung, in der Gasphase oder an der Grenzfläche unmittelbar vor der Fragmentation. Hierzu werden Atome oder Moleküle oder Atom- oder Molekülgruppen über die Gasphase in den oder die Cluster oder auf eine zur Clusterfragmentation angeordnete Oberfläche aufgebracht. Der Reaktionspartner besteht vorzugsweise aus einer Substanz, die mit der Trägersubstanz des Clusters unter Erzeugung des Ladungsträgerpaares reagiert. Im Falle polarer Trägermoleküle wird vorzugsweise als Reaktionspartner eine Substanz mit geringer Ionisierungsenergie z.B. unterhalb 10 eV, insbesondere Alkaliatome wie Lithium, Natrium, Kalium und

Cäsium gewählt. Die Verwendung von Substanzen mit derart niedrigem Ionisationspotential hat den Vorteil, daß innerhalb des Clusters aus polaren Molekülen spontan eine Elektronenabgabe erfolgt. Die dabei mit "hohem" Wirkungsgrad entstandenen Ladungsträger können effizient durch das erfindungsgemäße Verfahren der Clusterfragmentation getrennt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich aber auch anwendungsabhängig, insbesondere in Abhängigkeit von der mittleren Clustermasse, der mittleren Clustergeschwindigkeit und der Stärke des Dipolmoments der Trägersubstanzmoleküle, mit anderen Reaktionspartnern realisieren.

Die Clusterfragmentation erfolgt allgemein durch eine Energiezufuhr. Bei einer mechanischen Energiezufuhr erfolgt ein Zusammenstoß eines oder mehrerer Cluster mit einer vorbestimmten Geschwindigkeit bzw. Geschwindigkeitsverteilung mit einer Grenzfläche, die einen Übergang zwischen der Gasphase und einem Festkörper oder der Gasphase und einer Flüssigkeit darstellt. Die Grenzfläche kann geometrisch beliebig geformt sein und wird bei vielen Anwendungen vorzugsweise durch eine feste Substratfläche gebildet, die an einen Raum angrenzt, in dem die Cluster erzeugt oder beschleunigt werden. Dies hat den Vorteil, daß allein durch die Anordnung der Grenzfläche in dem vom Cluster durchlaufenen Weg eine Wechselwirkung mit der Oberfläche sichergestellt ist. Dies bedeutet, daß jeder Cluster mit der Wahrscheinlichkeit 1 auf die Oberfläche aufprallt und fragmentiert wird. Die Grenzfläche muß im allgemeinen nicht ortsfest sein. Es kann insbesondere vorteilhaft sein, mit Hilfe einer bewegten Grenzfläche die Relativgeschwindigkeit zwischen Cluster und Grenzfläche gezielt zu erhöhen oder zu erniedrigen, um so etwa das Fragmentierungsverhalten des Clusters zu beeinflussen. Darüber hinaus ist es auch möglich, daß die Grenzfläche durch kleine Tröpfchen oder durch Cluster in der Gasphase gebildet wird.

Alternativ kann eine Strahlungsenergiezufuhr zur Clusterfragmentation vorgesehen sein, indem beispielsweise Moleküle im Cluster durch Laserbestrahlung einer Anregung von elektronischen Zuständen oder Schwingungszuständen unterzogen werden.

Bevorzugte Anwendungen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen in der Modifizierung, Reinigung oder Analyse von Festkörperoberflächen, in der Analyse von Clustern und Aerosolteilchen hinsichtlich Menge und Zusammensetzung, und in der Bereitstellung von Ionenquellen für Meß- oder Analysezwecke oder auch für Ionentriebwerke. Gemäß einer weiteren Anwendung der Erfindung ist vorgesehen, daß das Clusterfragmentationsverfahren zur Manipulierung von an sich neutralen Molekülen verwendet wird, indem die zu manipulierenden Moleküle vor der Clusterfragmentation wie der Reaktionspartner vom Cluster aufgenommen und in die Clusterfragmente überführt werden. Durch die Übernahme in Clusterfragmente werden Moleküle in die Gasphase überführt, im Zuge des Transfers gegebenenfalls durch eines der erfindungsgemäßen Verfahren ionisiert und so einer an sich bekannten Manipulierung oder Messung zugänglich gemacht.

Gemäß einem weiteren Gesichtspunkt der Erfindung wird eine Vorrichtung zur Implementierung des genannten Clusterfragmentationsverfahrens in Form eines Clusterstrahlsystems beschrieben. Diese Vorrichtung zeichnet sich insbesondere durch eine Clustererzeugungseinrichtung und eine Clusterfragmentationseinrichtung sowie durch Steuer-, Lenk- und Meßeinrichtungen für die Clusterfragmente aus. Die Clustererzeugungseinrichtung umfaßt eine an sich bekannte Clusterquelle. Die Clusterfragmentationseinrichtung ist dazu ausgelegt, den oder die von der Clustererzeugungseinrichtung bereitgestellte Cluster auf eine anwendungsabhängig ausgebildete Grenzfläche aufprallen zu lassen.

Die Erfindung besitzt die folgenden Vorteile. Die Ladungsträgererzeugung erfolgt im Unterschied zu den herkömmlichen Ioni-

sierungsverfahren zweistufig. Zunächst wird durch die Clusterbeladung mit dem Reaktionspartner ein nach außen neutrales Kationen-/Anionen-Paar gebildet, das dann durch die Clusterfragmentation getrennt wird. Für die Bildung des Kationen-/Anionen-Paares stehen bereits eine Vielzahl effizienter chemischer Reaktionen zur Verfügung. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die zur Erzeugung der Ladungsträgerpaare notwendige Energie erheblich kleiner ist als die Energie zur Erzeugung entsprechender Einzelionen. Die Energiedifferenz ergibt sich aus der gegenseitigen Stabilisierung der Kationen-/Anionen-Paare im Cluster durch die Coulomb-Wechselwirkung. Erst durch die Fragmentation des Clusters wird diese Stabilisierung aufgehoben, wobei die Energie zur Überwindung der gegenseitigen Coulomb-Anziehung aus der kinetischen Energie der Clusterfragmente stammt. Die erforderliche Ionisierungsenergie wird somit erfindungsgemäß in zwei Stufen oder Teilen zugeführt.

Diese Zweistufigkeit ermöglicht den Einsatz verschiedener Energieformen, die sich insbesondere auch in den Kosten bzw. dem Aufwand bei der Bereitstellung der jeweiligen Energie unterscheiden. So kann ein Teil der Ionisierungsenergie durch ein "teures" Energiepaket (z.B. ein Laserphoton) und ein weiterer Teil durch ein "billigeres" Energiepaket (z.B. kinetische Energie) bereitgestellt werden.

Mit der Einbettung der Ladungsträgerpaare im Cluster wird durch den dielektrischen Einfluß des Clustermediums (Trägersubstanz) die Coulomb-Wechselwirkung erheblich herabgesetzt. Im Gegensatz zur Gasphase besteht die Möglichkeit einer räumlichen Ladungsträgertrennung bereits im Cluster, wodurch sich die zur Erzeugung freier Ladungsträger notwendige Energiemenge erheblich reduziert.

Ein wichtiger Vorteil gegenüber herkömmlichen Ionisierungsverfahren besteht darin, daß bei jeder Clusterfragmentation ver-

fahrensbedingt gleiche Mengen positiver und negativer Ladungsträger gebildet werden. Es lassen sich hohe Ladungsträgerdichten in Form eines Kationen-/Anionen-Plasmas erzeugen, die weit über der raumladungsbegrenzten Dichte von Ladungsträgern einer Polarität liegen können.

Die Beladung eines Clusters mit einem Reaktionspartner besitzt den Vorteil, daß im Cluster in vorbestimmter Weise z.B. nur wenige, in ihrer Anzahl vorhersagbare Ladungsträgerpaare erzeugt werden. Da die Energie zur Trennung der Ladungsträgerpaare durch die kinetische Energie der einfallenden Cluster vor der Fragmentation bestimmt wird, ist für eine gegebene mittlere Clustergröße ein Zusammenhang zwischen der Menge maximal erzeugbarer freier Ladungsträger und der ursprünglichen kinetischen Energie des Clusters definiert. Bei der Beladung des Clusters mit dem Reaktionspartner kann die Menge der pro Cluster erzeugten Ladungsträgerpaare an die kinetische Energie des Clusters angepaßt werden.

Die erfindungsgemäße Clusterfragmentation stellt ein Ionisierungsverfahren bereit, das sich durch eine hohe Effizienz und durch die Möglichkeit auszeichnet, die Massen der ionisierten Teilchen (Ionenmassen) in weiten Bereichen anwendungsabhängig zu variieren. Es werden nach derzeitigem Kenntnisstand typischerweise rund 5% der auf eine feste Oberfläche auftreffenden Cluster in geladene Fragmente zerlegt. Dies repräsentiert im Vergleich mit den herkömmlichen Ionisierungsverfahren einen hohen Wert. Des weiteren können Ionenmassen von typischerweise bis zu einigen tausend atomaren Masseneinheiten bereitgestellt werden. Dies ist insbesondere für den Betrieb von Ionentriebwerken von Bedeutung.

Im Zusammenhang mit der Aufnahme des Reaktionspartners von einer Grenzfläche ermöglicht die erfindungsgemäße Clusterfragmentation den schonenden Transfer auch großer Moleküle in die Gasphase. Die Aufnahme in den Cluster und der Transfer in ein

Clusterfragment hat den Vorteil, daß ein Brechen intramolekularer Bindungen vermieden wird. Überschüssige Anregungsenergie kann vom aufgenommenen Molekül an das umgebende Clusterfragment abgegeben werden, so daß sehr kalte, leicht spektroskopierbare Moleküle in die Gasphase transferiert werden. Die im Clusterfragment enthaltene Energie kann ausreichen, um die schwach gebundenen Trägergasmoleküle des Clusterfragments vollständig zu verdampfen. In diesem Fall hat das Verfahren den Vorteil, die aufgenommenen Moleküle ohne umgebende Clusterhülle in die Gasphase zu transferieren.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß gleichzeitig mit dem Transfer eines Reaktionspartners (z.B. großes Molekül) dessen elektrische Aufladung eines der erfindungsgemäßen Abläufe bewirkt werden kann. In diesem Fall kann der Reaktionspartner direkt einem elektromagnetischen Analyseverfahren zugeführt werden.

Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Clusterfragmentationsverfahren auch zur Quantifizierung und Analyse von Clustern und Aerosolpartikeln anwenden. Insbesondere kann es sich bei den zu untersuchenden Teilchen um Aerosolpartikel natürlichen Ursprungs handeln, wie sie etwa in der Erdatmosphäre auftreten. Sie enthalten zu einem Großteil Wasser und andere polare Moleküle, so daß sie sich in besonders einfacher Weise, z.B. durch Stoß mit einer Alkalimetall-bedeckten Oberfläche, in ionisierte Fragmente überführen lassen. Diese Ionen können etwa einer Ladungsmengenmessung zugeführt werden, um ihre Konzentration im untersuchten Luftvolumen zu bestimmen und/oder einer massenspektrometrischen Analyse zur Aufklärung ihrer Zusammensetzung. Eine Aerosolfragmentierung kann direkt an Bord eines Meß-Flußkörpers (z.B. Flugzeug) unter Ausnutzung der Relativgeschwindigkeit zwischen dem Flugkörper und dem Aerosol untersucht werden.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung werden unter Bezug auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Illustration der Ladungsträgertrennung bei einer erfindungsgemäßen Clusterfragmentation;
- Fig. 2 eine Illustration der Clusterbeladung an einer mit Reaktionspartnern belegten Grenzfläche;
- Fig. 3 eine Anwendung der erfindungsgemäßen Clusterfragmentation zur Oberflächenanalyse;
- Fig. 4 eine Anwendung der erfindungsgemäßen Clusterfragmentation zur Oberflächenreinigung;
- Fig. 5 eine Illustration der Aufnahme neutraler Oberflächenadsorbate;
- Fig. 6 eine erste Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Clusterfragmentationsvorrichtung, die zur Analyse von Oberflächenadsorbaten ausgebildet ist;
- Fig. 7 Kurvendarstellungen zur Illustration von Meßergebnissen, die mit einer Vorrichtung gemäß Fig. 6 gewonnen wurden; und
- Fig. 8 ein weiteres Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Clusterfragmentationsvorrichtung in Form eines Ionentriebwerkes.

Die Erfindung wird im folgenden beispielhaft unter Bezug auf die Kollision von Clustern mit festen, ebenen Substratoberflächen erläutert. Die Erfindung ist in entsprechender Weise bei Kollisionen an Gasphase-/Flüssigkeitsgrenzflächen und/oder anders geformten Grenzflächen oder mit strahlungsinduzierter Fragmentation anwendbar. Die Figuren zeigen lediglich schematische, vergrößerte Illustrationen von Clustern und Clusterfragmenten, während Dimensionen und Zusammensetzungen entsprechend den unten erläuterten Prinzipien anwendungsabhängig gewählt werden.

Figur 1 illustriert die Prinzipien einer erfindungsgemäßen Clusterfragmentation gemäß einer ersten Ausführungsform der

Erfindung. Im linken Teil von Figur 1 ist die Ausgangssituation eines sich mit einer vorbestimmten mittleren Geschwindigkeit zum Target 1 bewegendem Cluster 2 dargestellt. Das Target 1 bildet gegenüber dem Reaktionsraum, in dem sich der Cluster bewegt, die Grenzfläche zur Fragmentation. Der Cluster 2 besteht aus einer bestimmten Trägersubstanz, die vorzugsweise zumindest teilweise Moleküle mit permanentem molekularem Dipolmoment enthält. Der Cluster 2 ist mit einem Reaktionspartner (nicht dargestellt) beladen, der mit der Trägersubstanz eine chemische Reaktion eingegangen ist, deren Ergebnis ein Ladungsträgerpaar mit unterschiedlichen Vorzeichen (Anionen 3, Kationen 4) erzeugt worden ist.

Erfindungsgemäß wird der zu fragmentierende Cluster vor der Fragmentation mit dem Reaktionspartner beladen. Dies kann anwendungsabhängig bereits bei der Bildung des Clusters erfolgen. Der Reaktionspartner kann insbesondere aus demselben Material bestehen wie die Trägersubstanz des Clusters, d.h. die an der Reaktion beteiligten Edukte können Bestandteile des Clusters selbst sein. Alternativ erfolgt die Beladung während der Bewegung des Clusters zu der Grenzfläche. Schließlich ist es auch möglich, daß die Beladung erst an der Grenzfläche selbst erfolgt (siehe Fig. 2).

Der Cluster 2 besteht beispielsweise aus  $\text{SO}_2$ -Molekülen und ist mit einem Na-Atom beladen. Die Beladung ist durch Kollision eines Clusterstrahls mit einem Natriumatomstrahl oder einem Natriumdampf erfolgt. Die Reaktion zwischen der Trägersubstanz Schwefeldioxid und dem Reaktionspartner Natrium besteht in der spontanen Abgabe eines Elektrons vom Natrium an die umgebenden  $\text{SO}_2$ -Moleküle unter Bildung des Schwefeldioxid-Anions 3 und des Natrium-Kations 4. Schwefeldioxid wird als Trägersubstanz für den Cluster aus den folgenden Gründen bevorzugt. Es ist chemisch stabil, zeigt keine Wasserstoff-Bindungen oder Auto-dissoziationserscheinungen und besitzt eine relativ hohe Elektronenaffinität (EA) von rund 1 eV. Dieser hohe EA-Wert er-



leichtert die Bildung stabiler Anionen-Cluster. Ein weiterer Vorteil von Schwefeldioxid besteht darin, daß aus dieser Trägersubstanz Cluster einfach bei Raumtemperatur erzeugt werden können (siehe unten). Im linken Teil von Fig. 1 stellt der Cluster 2 auch nach der Ladungstrennung noch ein nach außen neutrales Teilchen dar, da die inneren Ladungen entgegengesetzt gleich groß sind.

Die Bewegung (in der Fig. 1 nach rechts) des Clusters 2 führt zu einem nicht dargestellten Zusammenprall mit dem Target 1, in dessen Ergebnis der Cluster in Fragmente 5, 6 und 7 zerfällt, die sich aufgrund eines Stoßes gegen die starre Grenzfläche nach links bewegen. Im rechten Teil von Fig. 1 ist die Situation nach dem Zusammenprall zwischen dem Cluster 2 und dem Target 1 dargestellt. Die Clusterfragmente 5, 6 und 7 entfernen sich von der Grenzfläche, wobei sich das Kation 4 bzw. das Anion 3 auf verschiedenen Fragmenten 5 bzw. 6 befinden. Durch die Trägheitsbewegung der Clusterfragmente 5 und 6 wird die gegenseitige Coulomb-Anziehung überwunden. Nach der Fragmentation fällt die gegenseitige Abschirmung der Ladungsträger 3, 4 fort, so daß mit den Fragmenten 5, 6 zwei nach außen geladene freie Teilchen entstehen, die für eine weitere Anwendung zur Verfügung stehen (siehe unten).

Figur 2 illustriert eine abgewandelte Ausführungsform der Erfindung, bei der die Beladung des Clusters mit dem Reaktionspartner erst beim Zusammenprall mit der Grenzfläche erfolgt. Entsprechend dem linken Teil von Fig. 2 bewegt sich der Cluster 10 auf die Oberfläche des Targets 1 zu, das beispielsweise aus Gold besteht und auf seiner Oberfläche Adsorbate 11 trägt, die die Reaktionspartner zur Ladungsträgertrennung im Cluster darstellen. Die Bedeckung der Substratoberfläche erfolgt über eine Reaktionspartner-Zufuhreinrichtung 12, die beispielsweise durch einen Verdampfungssofen gebildet wird. Erfindungsgemäß kann vorgesehen sein, daß durch die Reaktionspartner-Zufuhreinrichtung 12 laufend Adsorbate auf die Sub-

stratoberfläche zugeführt werden, um bei vorausgegangenen Cluster-Oberflächenstößen abgetragene Adsorbate zu ersetzen und so eine im zeitlichen Mittel konstante Oberflächenbedeckung aufrechtzuerhalten. Damit wird eine während des Clusterbeschusses kontinuierlich arbeitende Ionenquelle bereitgestellt.

Während des nicht dargestellten Zusammenstoßes des Clusters 10 mit der adsorbatbedeckten Oberfläche des Targets 1 nimmt der Cluster 10 mindestens ein Adsorbat-Atom oder -Molekül vom Target 1 auf. Das Atom oder Molekül wird als Reaktionspartner in der Trägersubstanz des Clusters gelöst. Im Cluster kommt es unmittelbar zur chemischen Reaktion zwischen dem aufgenommenen Reaktionspartner und mindestens einem Clusterbestandteil, die zu ionischen Produkten führt (Ladungsträgertrennung). Nach dem Zusammenstoß des Clusters 10 mit der adsorbatbedeckten Oberfläche des Substrats 1 (siehe Fig. 2, rechter Teil) entfernen sich die durch die Wechselwirkung des Clusters an der Grenzfläche gebildeten Clusterfragmente 13, 14 und 15 von der Oberfläche des Substrats 1. Die durch die Aufnahme des Adsorbats 11 im Cluster 10 entstandenen ionischen Produkte befinden sich auf verschiedenen Fragmenten 13, 14 und entfernen sich voneinander. Wiederum wird die zur Überwindung der gegenseitigen Coulomb-Anziehung erforderliche Energie durch die Trägheitsbewegung der Clusterfragmente aufgebracht. Die Clusterfragmente 13, 14 bilden nach außen geladene, freie Teilchen, die der weiteren Anwendung zur Verfügung stehen.

Der in Fig. 2 illustrierte Vorgang ist die Basis für verschiedene Anwendungen der erfindungsgemäßen Clusterfragmentation. Durch die Bestrahlung der Targetoberfläche mit einem Clusterstrahl unter laufender Adsorbat-Zufuhr wird beispielsweise eine kontinuierlich arbeitende Ionenquelle gebildet. Statt eines flächigen Targets 1 kann auch ein nach Art einer Maske anwendungsabhängig mit vorbestimmten Rändern begrenzt gebildetes Substrat vorgesehen sein, das bei Bestrahlung mit Clustern eine lokale Ionenquelle mit bestimmten geometrischen Eigen-

schaften bildet. Alternativ können mit dem Verfahren gezielt Adsorbate von der Oberfläche aufgenommen und einer Analyse unterzogen werden. Hierzu werden die geladenen Fragmente unter Verwendung elektrischer Felder beispielsweise in ein Massenspektrometer überführt.

Fig. 2 illustriert gleichzeitig die Anwendung der erfindungsgemäßen Clusterfragmentation zur Quantifizierung und Analyse von Clustern und Aerosolpartikeln insbesondere natürlichen Ursprungs. In diesem Fall stellt das einfallende Teilchen 10 einen Cluster oder ein Aerosolteilchen mit eventuell unbekannter Zusammensetzung dar, welches durch geeignete Vorrichtungen aus einem Probenraum in den Clusterfragmentationsraum überführt wurde. Dem Cluster bzw. Aerosolteilchen 10 wird vor der Fragmentation ein Reaktionspartner zugeführt, der zur Bildung von Ladungsträgerpaaren im Cluster bzw. Aerosolteilchen 10 führt. Die Zufuhr kann, wie dargestellt, im Stoß mit einer reaktionspartnerbedeckten Oberfläche erfolgen. Da Aerosolpartikel natürlichen Ursprungs einen hohen Anteil an Wasser und anderen polaren Molekülen enthalten, ist als Reaktionspartner ein Alkalimetall-Atom besonders vorteilhaft, da das Alkaliatom in polarer Umgebung spontan sein Valenzelektron abgibt unter Bildung eines Alkalimetall-Kations. Desgleichen sind alle Atome mit einer niedrigen Ionisationsenergie unter 10 eV geeignet, insbesondere auch Vertreter der 3. Hauptgruppe. Die mittels der Clusterfragmentation freigesetzten geladenen Bruchstücke können einer Ladungsmengenbestimmung zugeführt werden, um die Konzentration der ursprünglichen Cluster/Aerosole im Probenvolumen zu bestimmen und/oder einer massenspektrometrischen Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ausgangscluster bzw. -aerosole.

Ein besonderer und unerwarteter Gesichtspunkt der Erfindung ist darin zu sehen, daß für die in Fig. 2 illustrierte Ladungstrennung nach der Beladung mit dem Reaktionspartner während des Zusammenstoßes mit der Grenzfläche lediglich ein sehr

kurzes Zeitfenster in der Größenordnung von 1 ps oder weniger zur Verfügung steht. Diese kurze Zeit genügt, um eine ausreichende Trennung der delokalisierten Ladungsträger zu erzielen.

Eine alternative Anwendung des in Fig. 2 gezeigten Prinzips wird im folgenden unter Bezug auf die in Fig. 3 illustrierte Analyse von Oberflächen erläutert. Das Target wird durch ein Substrat 21 gebildet. Das Substrat 21 besteht beispielsweise aus Silizium. Auf der zu analysierenden Oberfläche des Substrats 21 befinden sich gemäß Fig. 3 (linker Teil) Adsorbate z.B. in Form von Sub-Monolagen elektrisch neutraler Alkalimetallatome (z.B. Li, K, Na oder Cs). Die Bewegung des Clusters 20 führt zum Zusammenstoß mit der Oberfläche, wobei der Cluster 20 ein Alkalimetall-Atom 22 aufnimmt. Wiederum gibt das Alkalimetall durch die Wechselwirkung mit den polaren  $\text{SO}_2$ -Molekülen spontan ein Valenzelektron an die Clusterumgebung ab, wobei ein Alkali-Kation 23 und ein Schwefeldioxid-Anion 24 gebildet werden. Die Situation nach dem nicht dargestellten Zusammenstoß ist im rechten Teil von Fig. 3 dargestellt. Die im Ergebnis der Clusterfragmentation gebildeten Clusterfragmente 25, 26 und 27 entfernen sich von der Oberfläche des Substrats 21, wobei sich die im ursprünglichen Cluster 20 getrennten Ladungsträger 23, 24 auf verschiedenen Fragmenten 26, 27 befinden und voneinander entfernen. Wie bei den oben erläuterten Beispielen wird die Coulomb-Anziehung durch die Trägheitsbewegung der ionisierten Clusterfragmente kompensiert.

Die nach der räumlichen Trennung gewonnenen freien Ionen 26, 27 können in einem Massenspektrometer analysiert werden, um die Zusammensetzung der aufgenommenen Oberflächenadsorbate zu bestimmen.

Das in Fig. 3 illustrierte Verfahren kann entsprechend auch zur Reinigung von Substratoberflächen verwendet werden. Gemäß Fig. 4 (linker Teil) bewegt sich ein Cluster 30 aus polaren Molekülen (z. B. Schwefeldioxid) auf das zu reinigende Sub-

strat 31 zu. Das Substrat 31 ist mit elektrisch neutralen Adsorbaten, z.B. Alkalimetall-Adsorbaten 32 verunreinigt. Beim nicht dargestellten Zusammenstoß des Clusters 30 mit dem Substrat 31 wird das Adsorbat 32 aufgenommen und mit den Clusterfragmenten entfernt. Im rechten Teil von Fig. 4 ist die Situation nach dem Zusammenstoß illustriert. Die Menge des Adsorbats auf dem Substrat 31 ist reduziert. Die Verunreinigungen werden von der Grenzfläche abgetragen und gleichzeitig in ionische Teilchen überführt, die besonders einfach mit elektromagnetischen Mitteln abgesaugt werden können. Wiederum können die freien Ionen einer Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung der Oberflächenverunreinigung unterzogen werden. Bei bekannter Art der Verunreinigung kann auf die massenspektroskopische Analyse auch verzichtet werden und statt dessen eine Ladungsmessung erfolgen. Mit der Ladungsmessung wird die Gesamtladung einer der beiden Polaritäten ermittelt und daraus unmittelbar auf den Grad der Verunreinigung bzw. der Fortschritt der Reinigung zurückgeschlossen.

Eine Erweiterung des in Fig. 2 illustrierten Prinzips der Clusterbeladung an der Grenzfläche (sogenannte "Pickup"-Beladung) gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist in Fig. 5 dargestellt. Entsprechend dem linken Teil von Fig. 5 bewegt sich ein großer Cluster 40 aus Molekülen geringer Elektronenaffinität, z. B. aus Ammoniak-Molekülen auf das Target 41 zu. Die Grenzfläche wird durch den Übergang zwischen der Gasphase und dem Target, z.B. aus Gold, gebildet. Die Grenzfläche ist mit elektrisch neutralen Alkalimetall-Adsorbaten 42, z.B. Li, K, Na oder Cs, und weiteren neutralen Molekülen 43 belegt. Die Moleküle 43 umfassen beispielsweise organische Moleküle oder Makromoleküle, wie z.B. einen DNA-Abschnitt. Während des nicht dargestellten Zusammenstoßes zwischen dem Cluster 40 und dem Target 41 kann der Cluster 40, wie oben beschrieben, das Alkalimetall-Adsorbat 42 und/oder das neutrale Molekül 43 aufnehmen und von der Grenzfläche 41 ablösen.

Nimmt der Cluster 40 beim Zusammenstoß allein das Molekül 43 auf und kommt es zu keiner Reaktion zwischen dem Cluster und dem Molekül, so erfolgt allein dessen Transfer in die Gasphase. Nach der Verkleinerung der Clusterhülle um das Molekül 43 durch die stoßinduzierte Fragmentation kann es durch Abdampfen einzelner Bausteine des jeweiligen Clusterfragments zu einem thermischen Energieentzug kommen, so daß am Ende das neutrale Molekül mit nur minimaler innerer energetischer Anregung in die Gasphase gebracht wird. Die Zahl der Clusterbausteine, die das Molekül umgeben, kann dabei bis auf 0 reduziert werden. Diese Verfahrensweise stellt eine extrem schonende Überführung neutraler Moleküle in die Gasphase dar, die insbesondere für empfindliche, biologisch wirksame Makromoleküle von Interesse ist.

Nimmt der Cluster 40 beim Zusammenstoß mit der Grenzfläche allein das Alkalimetall-Adsorbat 42 auf, so gibt dieses durch die Wechselwirkung mit den polaren Ammoniak-Molekülen des Clusters 40 spontan ein Valenzelektron an die Umgebung im Cluster ab, wobei ein Alkali-Kation 44 und ein delokalisiertes Elektron 45 gebildet werden. Wegen der fehlenden Elektronenaffinität von molekularem Ammoniak kommt es jedoch nicht zur Bildung von Ammoniak-Anionen. Das delokalisierte Elektron kann entweder durch Dipol-Käfige im Cluster stabilisiert werden oder noch während des Zusammenstoßes in den Gold-Festkörper übergehen oder ein freies Elektron außerhalb des Clusters bilden.

Nimmt der Cluster 40 beim Zusammenstoß sowohl das Alkali-Adsorbat 42 als auch das neutrale Molekül 43 auf, so ergeben sich wiederum die oben beschriebenen Abläufe, wobei zusätzlich das delokalisierte Elektron durch das Molekül 43 stabilisiert werden kann. Des weiteren kann auch das Alkali-Kation 44 auf demselben Clusterfragment wie das Molekül 43 zu liegen kommen, so daß mit dem Transfer des Moleküls 43 in die Gasphase simultan auch dessen Ionisierung erzielt wird. Nach dieser zerstörungsfreien Ionisierung kann das Molekül-Ion, das sich außer-

dem durch eine niedrige kinetische Energie ausgezeichnet, direkt einer massenspektroskopischen Analyse unterzogen werden.

Figur 6 zeigt ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Untersuchung und/oder Modifizierung von Grenzflächen in Form eines Clusterstrahlensystems. Das Clusterstrahlensystem befindet sich in einer (nicht dargestellten) mehrteiligen Reaktionskammer, die beispielsweise wie eine herkömmliche Zweikammer-Molekularstrahlapparatur (Hintergrunddruck ohne Clusterstrahl  $10^{-6}$  mbar ...  $10^{-7}$  mbar) aufgebaut ist. Das Clusterstrahlensystem umfaßt eine Clustererzeugungseinrichtung 60, gegebenenfalls mit einem Strahlbegrenzer 63, eine Clusterfragmentationseinrichtung 62 und eine Meßeinrichtung 64. Des weiteren können Steuer- und Lenkeinrichtungen für die ionisierten Clusterfragmente vorgesehen sein, die jedoch an sich als Manipulatoren für geladene Teilchen bekannt und daher nicht gesondert eingezeichnet sind. Die Clustererzeugungseinrichtung umfaßt eine Düse 60 und ein Versorgungssystem 61. Die Düse ist vorzugsweise eine gepulst betriebene Düse mit anwendungsabhängig gewählten Parametern, kann aber auch kontinuierlich betrieben werden.

Typische Parameter für den gepulsten Betrieb sind beispielsweise ein Düsendurchmesser von 0.5 mm, eine Pulsbreite von 400  $\mu$ s und ein Stagnationsdruck von bis zu 20 bar. Über das Versorgungssystem 61 wird der Düse ein Arbeitsgas zugeführt, das aus der Trägersubstanz der zu erzeugenden Cluster oder aus einem Gasgemisch aus der Trägersubstanz und einem inerten Zusatz oder aus einem Gasgemisch aus der Trägersubstanz und dem Reaktionspartner besteht. Das Arbeitsgas ist beispielsweise ein Gemisch aus Schwefeltetrafluorid und Helium. An der Düse 60 wird das Arbeitsgas mit einem bestimmten, anwendungsabhängig gewählten Expansionsverhältnis (z.B. 1:30) expandiert. Im stromabwärts nach der Düse 60 gelegenen Teil der Reaktionskammer herrscht ein Druck von rund  $10^{-3}$  mbar. Nach der Expansion erfolgt die Clusterbildung in an sich bekannter Weise durch

Kondensation. Die Clustergrößenverteilung kann mit einer Bremsfeldtechnik, wie sie z.B. von O. S. Hagena et al. in "J. Chem. Phys.", Band 56, 1972, Seite 1793 ff, beschrieben wird, unter Verwendung einer 30 eV Elektronenstoßionisierung gemessen werden.

Der Zusatz des inerten Gases bei der Clustererzeugung dient der Beeinflussung der Clustergeschwindigkeit bei der Clustererzeugung. Als Inertgase werden beispielsweise Ne, He oder  $H_2$  verwendet. Die Clustergrößen und -geschwindigkeiten hängen von der Inertgasmenge und den Gasdrucken bei der Expansion ab. Bei den oben genannten Parametern ergeben sich für die Clustergeschwindigkeit Werte im Bereich von  $750 \text{ ms}^{-1}$  bis  $2.5 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$  und eine mittlere Clustergröße im Bereich von 1 bis 750 Atomen oder Molekülen.

Der aus der Düsenöffnung austretende Clusterstrahl wird durch den Strahlbegrenzer 63 (sogenannter Skimmer) in seiner radialen Ausdehnung beschränkt und trifft auf die Clusterfragmentationseinrichtung, die beim dargestellten Beispiel durch eine in der Strahlrichtung angeordnete Festkörperoberfläche 62 (Target) gebildet wird.

Der Skimmer dient einer Druckuntersetzung und der Einführung einer Ortsauflösung bei der Targetbestrahlung (Bestrahlung bestimmter Probenbereich). Die Durchführung der Clusterfragmentation bei einem Druck, der kleiner als der Atmosphärendruck ist, besitzt den Vorteil, daß dadurch eine größere freie Weglänge für die sich bewegenden Cluster und ionisierten Clusterfragmente bereitgestellt wird. Die radiale Beschränkung des Clusterstrahls ermöglicht es, ortsaufgelöste Ionensignale von der Grenzfläche zu erhalten und damit eine ortsaufgelöste Oberflächenanalyse (bis in den mm...µm-Bereich) durchzuführen. Die Festkörperoberfläche 62 bildet die Grenzfläche zur Clusterfragmentation und besteht beispielsweise aus einem Dielektrium, Silizium, Gold oder Stahl. Der Abstand des Targets



(Festkörperoberfläche 62) von der Düse beträgt bei einem Meßaufbau beispielsweise rund 30 cm. Der Clusterstrahldurchmesser auf dem Target beträgt rund 8 mm. Es kann vorgesehen sein, daß das Target mit einer Temperierungseinrichtung (nicht dargestellt) auf eine bestimmte Betriebstemperatur, z.B. im Bereich von 400 K bis 600 K temperiert wird, um Bedingungen einzustellen, unter denen schwach gebundene molekulare Adsorbate bereits desorbiert sind. Nach Ablauf der oben beschriebenen Clusterfragmentationsvorgänge an der Festkörperoberfläche 62 bewegen sich die Clusterfragmente entgegengesetzt zur ursprünglichen Strahlrichtung, wobei sie in die Meßeinrichtung 64 abgelenkt werden.

Die Meßeinrichtung 64 ist ein Massenspektrometer, vorzugsweise ein Flugzeitmassenspektrometer, das zur Massenanalyse der ionisierten Clusterfragmente vorgesehen ist. Ein Flugzeitmassenspektrometer besitzt gegenüber einem alternativ einsetzbaren Quadrupolmassenspektrometer den Vorteil, auch größere Massen, z.B. oberhalb der Masse 200, analysieren zu können.

Figur 7 zeigt die positiven und negativen Massenspektren der Kationen bzw. Anionen bei der erfindungsgemäßen Clusterfragmentation auf einer Goldoberfläche. Das gewählte reaktive System besteht aus einem Cluster aus polaren  $\text{SO}_2$ -Molekülen und auf der Stoßoberfläche befindlichen Alkali-Atomen. Die Reaktion im Cluster besteht in der spontanen Abgabe des Alkali-Valenz-Elektrons an ein  $\text{SO}_2$ -Molekül, vermittelt durch die polare Umgebung. Es kommt zur Bildung von Alkalikationen und  $\text{SO}_2$ -Anionen, die durch die Clusterfragmentation auf Clusterbruchstücke zu liegen kommen und räumlich voneinander getrennt werden. Die Massenskala (Abszisse) ist in Einheiten von  $\text{SO}_2$ -Massen aufgetragen. Die Ordinate stellt die gemessene Ionenzahl bzw. Ionenintensität (willkürliche Einheiten) dar. Die zwei Anionen-Spektren (unten) zeigen erwartungsgemäß Maxima der Form  $(\text{SO}_2)_n\text{SO}_2^-$ . Bei einem Experiment mit einer zusätzlichen Cs-Belegung der Oberfläche (unteres Anionen-Spektrum)

wird dieses Ergebnis reproduziert, wobei jedoch die Zahl der Anionen-Fragmente erhöht ist.

Bei den zwei Kationen-Spektren (oben) zeigen sich ausschließlich Maxima der Form  $(\text{SO}_2)_n\text{M}^+$  mit  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ . Erwartungsgemäß tragen alle positiven Clusterfragmente ein Alkalikation. Bei zusätzlicher Belegung der Oberfläche mit Cäsium werden die mit den Pfeilen markierten  $\text{Cs}^+(\text{SO}_2)_n$ -Maxima wesentlich verstärkt (oberstes Kationen-Spektrum). Analoge Fragmentmassenspektren wurden auch bei anderen polaren Molekülen, mit  $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{NH}_3$ - und  $\text{SF}_4$ -Clustern, gefunden, wobei sich jeweils bestätigt, daß die positiv geladenen Clusterfragmente jeweils ein Alkalimetallatom enthalten, das von der bestrahlten Grenzfläche aufgenommen worden ist.

Das Clusterstrahlssystem 6 gemäß Fig. 6 kann dahingehend modifiziert sein, daß anstelle der Meßeinrichtung 64 oder ergänzend zu dieser eine Ladungsmeßeinrichtung (nicht dargestellt) vorgesehen ist. Diese besteht beispielsweise aus einem in geringem Abstand vor der Festkörperoberfläche 62 angeordneten Gitter, das gegenüber dem Massenpotential mit einer vorbestimmten Spannung beaufschlagt ist. Je nach Polarität der Spannung wird ein Ionenfragmenttyp zum Gitter abgezogen, während sich der jeweils andere Typ auf der Festkörperoberfläche 62 absetzt, so daß diese aufgeladen wird. Mit einem Ladungsmeßgerät wird diese Aufladung gemessen. Aus der gemessenen Ladungsmenge läßt sich direkt die Zahl der ionisierten Fragmente ableiten.

Eine weitere Anwendung des erfindungsgemäßen Clusterfragmentationsverfahrens ist in Fig. 8 am Beispiel eines Ionentriebwerks illustriert. Das Ionentriebwerk 7 umfaßt eine Clustererzeugungseinrichtung 70, 71, eine Clusterfragmentationseinrichtung 72, 73, Steuer- und Lenkeinrichtungen 74, 75 und Beschleunigungseinrichtungen 76, 77. Das gesamte Ionentriebwerk ist zum Betrieb in einem evakuierten Reaktionsraum im Labor

oder auch im Weltall ausgelegt. Die Clustererzeugungseinrichtung umfaßt wiederum eine gepulst betriebene Düse 70 und ein Versorgungssystem 71. Ein Gasgemisch, z.B. aus Schwefeldioxid und Helium bzw.  $H_2$ , wird vom Versorgungssystem 71 zur Düse 70 geführt und nach Durchtritt durch diese expandiert. Das Expansionsverhältnis beträgt beispielsweise 1:10. Der aus der Düsenöffnung austretende Clusterstrahl trifft auf das Target 72 der Clusterfragmentationseinrichtung, zu der ferner die Adsorbatzufuhreinrichtungen 73 gehören. Das Target 72 liegt auf Erdpotential und wird während des Betriebs des Ionentriebwerks kontinuierlich von den Adsorbatzufuhreinrichtungen 73, z.B. in Form von Verdampfungsöfen, mit Adsorbaten belegt. Es werden Cluster aus polaren Trägermolekülen und Adsorbate aus Alkalimetallatomen, z.B. Cäsium, bevorzugt. Die im Verlauf des Zusammenstoßes der Cluster mit dem adsorbatbelegten Target 72 entstehenden positiven und negativen Clusterfragmente werden mit Hilfe der Abzugsgitter 74 räumlich getrennt und mittels magnetischer und/oder elektrischer Lenkeinrichtungen 75 in die gewünschte Richtung abgelenkt. Anschließend treten die getrennten Fragmente in die Beschleunigungseinrichtung 76, 77 ein, die Elektrodenröhren 76 und Austrittsgitter 77 umfaßt. Die Elektrodenröhren 76 bestehen aus Metall und werden mit einem zeitlich veränderlichen, den Clusterpulsen (Aufprall z.B. alle 100 ms) angepaßten elektrischen Potential gegenüber dem Massepotential beaufschlagt. Das Austrittsgitter 77 liegt auf Massepotential. Die Elektrodenröhren 76 werden so angesteuert, daß nach Eintreten der Clusterfragmente eine polaritätsabhängige Beschleunigung hin zum Austrittsgitter erfolgt. Zur Einstellung der gewünschten Potentiale werden Spannungen in Höhe von typischerweise einigen 10 kV an die Elektrodenröhren 76 angelegt.

Ein besonderer Vorteil des Ionentriebwerks 7 gegenüber herkömmlichen Ionentriebwerken besteht darin, daß durch die Clusterfragmentation simultan jeweils zwei geladene Fragmente erzeugt werden, die beide für die Schuberzeugung verwendet wer-

den können. Des weiteren können mit der Clusterfragmentation besonders schwere Ionen bereitgestellt werden, so daß der Schub des Ionentriebwerks erhöht wird.

Gegenüber den erläuterten Beispielen kann die Erfindung wie folgt modifiziert sein. Zur Beladung der Cluster mit dem Reaktionspartner können bereits bei der Clustererzeugung die Trägersubstanz und die Reaktionspartner als zwei Reaktionspartner beteiligt sein (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ ). Der Cluster wird dann bei der adiabatischen Expansion eines Gemisches beider Reaktionspartner aufgebaut. Dies besitzt den Vorteil einer hohen sowie über die Gaszusammensetzung einstellbaren Dichte reaktiver Teilchen im Cluster. Zur Beladung der Cluster beim Zusammenstoß mit der Grenzfläche kann anstelle der beschriebenen Belegung der Grenzfläche mit Adsorbaten auch vorgesehen sein, daß der Reaktionspartner selbst Bestandteil der Grenzfläche ist oder diese bildet. Dies hat den Vorteil, daß über die Flächendichte der Reaktionspartner die Menge an Ladungsträgerpaaren im Cluster gesteuert werden kann. Gegenüber der Gasphase-Beladung besteht der Vorteil, daß jeder Cluster mit der Oberfläche und damit potentiell mit Reaktionspartnern in Wechselwirkung tritt, so daß geringe Wirkungsgrade entsprechend den geringeren Stoßquerschnitten in der Gasphase vermieden werden. Anwendungsabhängig ist es möglich, einzelne Cluster oder Clusterstrahlen zu fragmentieren.

Es können bei der Clustererzeugung für die adiabatische Expansion spezielle Vorkehrungen zur Steuerung der Gaszusammensetzung, der Temperatur der Expansionsdüse und des Expansionsdruckes zur Beeinflussung der Clustergeschwindigkeit und mittleren Clustergröße im Strahl vorgesehen sein. Dies hat den Vorteil, daß die Ladungsträgererzeugung bei der Clusterfragmentation durch Einstellung der Clustergröße und der kinetischen Energie der Cluster beeinflußt wird. Durch Mischen leichter Gaskomponenten mit schwereren Gaskomponenten läßt sich die Geschwindigkeit der schwereren Komponenten erhöhen

(sogenannte "Seeded-Beam"-Technik).. Der verfügbare Energiebereich pro Teilchen liegt hierbei im Bereich von rund 0.1 bis 1 eV.

Bei der Clustererzeugung kann ein Schritt zur Ionisierung der Cluster mit einer anschließenden Beschleunigung der Clusterionen in elektromagnetischen Feldern vorgesehen sein. Die Ionisierung kann entsprechend dem erfindungsgemäßen Clusterfragmentationsverfahren oder nach einem herkömmlichen Ionisierungsverfahren erfolgen. Die Verwendung ionisierter Cluster zur weiteren Clusterfragmentation besitzt den Vorteil, daß die für die Clusterfragmentation relevante kinetische Energie über einen großen Bereich frei eingestellt werden kann. Dementsprechend läßt sich beispielsweise ein mehrfacher Durchlauf des erfindungsgemäßen Clusterfragmentationsverfahrens sequentiell durchführen. Ein erster Durchlauf ist auf die Erzeugung geladener Clusterfragmente gerichtet, die dann z.B. in elektromagnetischen Feldern beschleunigt werden, um mittels eines weiteren Durchlaufs erneut geladene Clusterfragmente zu erzeugen, die jedoch Eigenschaften in einem anderen Bereich des Parameterraums der kinetischen Energie besitzen.

Wird die Grenzfläche zur Clusterfragmentation durch Gold gebildet, so besitzt dies den Vorteil, daß die Adsorptionsenergien auf Goldoberflächen verhältnismäßig gering sind. Damit wird das Beladen des Clusters mit dem Reaktionspartner in Form eines Adsorbats auf der Grenzfläche wegen des geringen Energieaufwands gefördert. Ferner ist Gold als Metall leitfähig, so daß sich bei entsprechender elektrischer Beschaltung die Grenzfläche auch bei langem Verfahrensbetrieb nicht auflädt. Der Goldoberfläche kann ein beliebiges elektrisches Potential aufgeprägt werden, so daß das Entstehungspotential der gewonnenen Ladungsträger festgelegt und zur Manipulation der Ladungsträger, insbesondere bei ihrer Beschleunigung, verwendet werden kann. Ein erfindungsgemäßes Clusterstrahlsystem kann zur Einstellung eines bestimmten Entstehungspotentials der

Clusterfragmente mit einer Vorrichtung zur Einstellung des elektrischen Potentials der Grenzfläche ausgestattet sein.

Wird die Clusterfragmentation an Halbleiteroberflächen ausgeführt, so besitzt dies den Vorteil, daß diese insbesondere mit hoher Reinheit kommerziell gut verfügbar sind. Außerdem sind die Oberflächeneigenschaften von Halbleitern gut bekannt. Halbleiteroberflächen können mit einer besonders geringen Rauigkeit hergestellt werden, die sich über einen verstärkten Ladungsträgereinfang durch die Oberfläche nachteilig auf die Ladungsträgerausbeute ausüben könnte. Schließlich sind Halbleiter über die Dotierung in ihrer Leitfähigkeit und auch in den elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Grenzfläche veränderlich. Bei geeigneter Dotierung kann eine elektrische Aufladung der Grenzfläche auch bei längerem Verfahrensbetrieb vermieden werden. Wiederum läßt sich auch das Entstehungspotential der erzeugten Fragmentationen einstellen.

Die Clustererzeugung durch Überschallexpansion eines Gases oder Gasgemisches besitzt den Vorteil, daß die Cluster in hoher Dichte in Form eines gerichteten Strahls entstehen. Der Clusterstrahl hat sich bereits nach rund 10 Düsendurchmessern ausgebildet. Des weiteren erhalten die Cluster bereits bei der Erzeugung genügend kinetische Energie, so daß eine Nachbeschleunigung der Cluster nicht zwingend erforderlich ist. Schließlich können bereits bei der Expansion verhältnismäßig leicht gasförmige Reaktionspartner in die Cluster eingebaut werden. Der Strahldurchmesser am Target ist proportional zum Düse-Target-Abstand und beträgt z.B. bei einem Abstand von 30 cm und Verwendung eines Skimmers rund 8 mm.

Die Echtzeitfähigkeit der Analyse und Messung der Clusterfragmente ermöglicht es, das Clusterfragmentationsverfahren in ein Regelverfahren einzubinden, um je nach dem Verfahrenserfolg oder dem Fortschritt der Oberflächenmodifizierung Verfahrensparameter nachregulieren zu können.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Clusterfragmentation mit den Schritten:

- Erzeugung mindestens eines Clusters, der eine Trägersubstanz enthält, und
- Fragmentation des Clusters in Clusterfragmente, dadurch gekennzeichnet, daß

der Cluster vor der Fragmentation mit mindestens einem Reaktionspartner beladen wird und der Reaktionspartner nach der Fragmentation Teil mindestens eines Clusterfragments ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Cluster mit mindestens einem Reaktionspartner beladen wird, der mit der Trägersubstanz im Cluster spontan oder von außen angeregt ein Paar elektrisch ungleich geladener Ladungsträger bildet, und während der Fragmentation mindestens ein elektrisch geladenes Clusterfragment gebildet wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei dem der Cluster zusätzlich mit einem elektrisch neutralen Molekül beladen wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem zur Manipulierung der neutralen Moleküle diese als Adsorbatbelegung auf eine Festkörperoberfläche aufgebracht und von der Festkörperoberfläche in ein geladenes Clusterfragment überführt werden.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Clusterfragmentation durch Zusammenstoß des Clusters mit einer bewegten oder ruhenden Grenzfläche oder durch Strahlungsanregung erfolgt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei dem die Grenzfläche eine Gasphase/Flüssigkeits- oder Gasphase/Festkörper-Grenzfläche ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem die Grenzfläche durch eine Festkörperoberfläche aus einem Metall, einem Halbleiter oder einem Dielektrikum gebildet wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem die Grenzfläche mit den Reaktionspartner-Adsorbaten mit einer Flächendichte belegt wird, die im zeitlichen Mittel einen vorbestimmten Wert besitzt.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Beladung mit dem Reaktionspartner während der Clustererzeugung, während der Clusterbewegung zur Grenzfläche durch Wechselwirkung mit mindestens einem Gasphase-Teilchen des Reaktionspartners und/oder während des Zusammenstoßes mit der Grenzfläche durch Aufnahme von Reaktionspartner-Adsorbaten in den Cluster erfolgt.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem als Trägersubstanz polare Moleküle oder Molekülgruppen und als Reaktionspartner Atome und/oder Moleküle oder Atom- oder Molekülgruppen mit niedriger Ionisationsenergie verwendet werden.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, bei dem als Reaktionspartner Alkalimetallatome verwendet werden.

12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine Vielzahl von zu fragmentierenden Clustern durch



Überschallexpansion eines Gases und/oder eines Gasgemisches mittels einer Düsenanordnung erzeugt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, bei dem die erzeugten Cluster einer geometrischen Strahlbegrenzung zur Bestrahlung einer Grenzfläche entsprechend einem vorbestimmten Muster unterzogen werden.

14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Cluster vor dem Zusammenstoß ionisiert und die ionisierten Cluster, insbesondere ihre kinetische Energie, durch elektrische und/oder magnetische Felder beeinflusst werden.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, bei dem die Ionisierung der Cluster nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 erfolgt.

16. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Clusterfragmente einer Zählung, einer massenspektroskopischen Untersuchung oder einer Stoffanalyse unterzogen werden.

17. Verfahren zur Analyse von Oberflächenadsorbaten, bei dem die Adsorbate mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 aufgenommen und einer Analyse unterzogen werden.

18. Verfahren zur Reinigung von Festkörperoberflächen, bei dem mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 Verunreinigungen von der Festkörperoberfläche aufgenommen werden.

19. Verfahren zur Quantifizierung und Analyse von Clustern und Aerosolen insbesondere natürlichen Ursprungs, bei dem geladene Clusterfragmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 erzeugt werden und diese einer Ladungsmessung bzw. massenspektrometrischen Analyse unterzogen werden.

20. Verfahren zum Betrieb eines Ionentriebwerks, bei dem die geladenen Teilchen zur Ausbildung des Triebwerkvorschubs durch Clusterfragmente gebildet werden, die nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 erzeugt worden sind.

21. Clusterstrahlssystem, das umfaßt:

- eine Clustererzeugungseinrichtung (60,61),
- eine Clusterfragmentationseinrichtung (62), und
- eine Meßeinrichtung und /oder eine Manipulationseinrichtung (64) für Clusterfragmente.

22. Clusterstrahlssystem gemäß Anspruch 21, bei dem die Meßeinrichtung (64) ein Massenspektrometer ist.

23. Clusterstrahlssystem gemäß Anspruch 21 oder 22, bei dem die Meßeinrichtung (64) eine Ladungsmeßeinrichtung ist.

24. Clusterstrahlssystem gemäß Anspruch 21 bis 23, bei dem die Manipulationseinrichtung (64) eine Elektroden- und/oder Spuleneinrichtung zur Erzeugung zeitlich konstanter oder zeitlich veränderlicher elektromagnetischer Felder umfaßt.

25. Clusterstrahlssystem gemäß einem der Ansprüche 21 bis 24, bei dem zwischen der Clustererzeugungseinrichtung (60,61) und der Clusterfragmentationseinrichtung (62) ein Strahlbegrenzer (63) vorgesehen ist, um den Strahl gemäß eines vorbestimmten Musters zu formen.

26. Clusterstrahlssystem gemäß einem der Ansprüche 21 bis 25, bei dem mindestens eine Reaktionspartner-Zufuhreinrichtung vorgesehen ist.

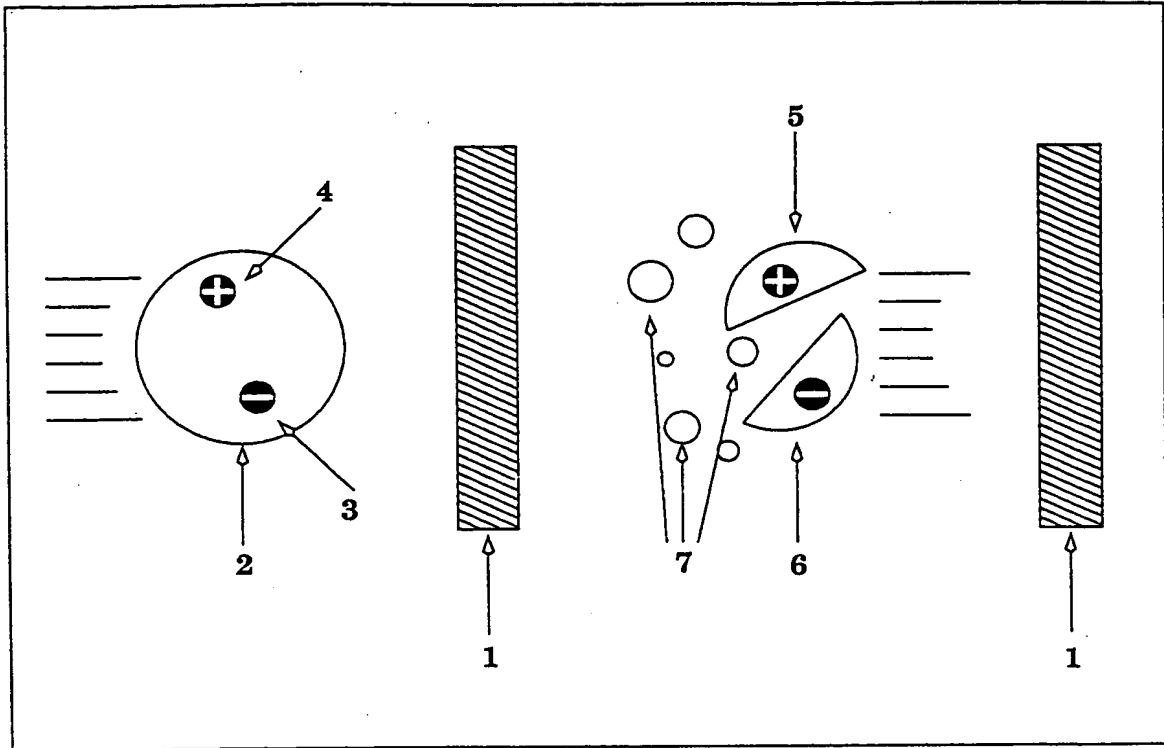
27. Clusterstrahlssystem gemäß Anspruch 26, bei dem die Reaktionspartner-Zufuhreinrichtung durch einen Verdampfungs-  
ofen gebildet wird.

28. Clusterstrahlssystem gemäß einem der Ansprüche 21 bis 27, bei dem eine Einrichtung zur Einstellung des elektrischen Potentials der Clusterfragmentationseinrichtung (62) vorgesehen ist.

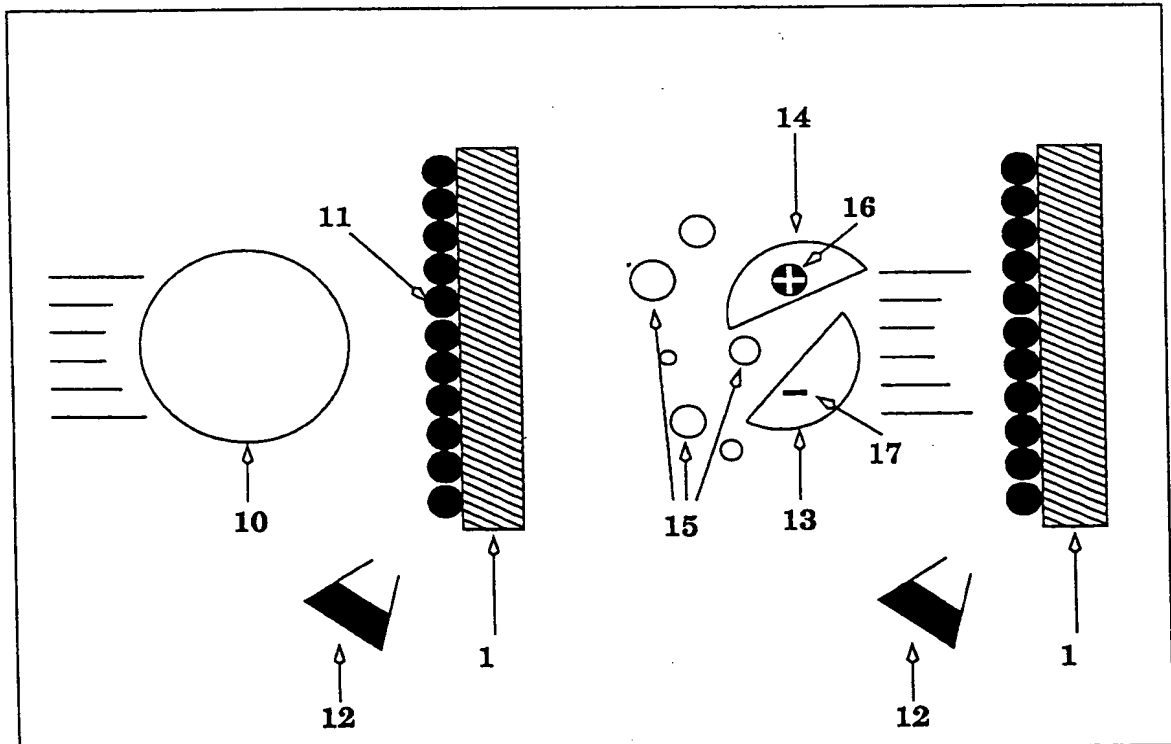
29. Ionentriebwerk (7), das umfaßt:

- eine Clustererzeugungseinrichtung (70,71),
- eine Clusterfragmentationseinrichtung (72,73),
- Steuer- und Lenkeinrichtungen (74,75), und
- eine Beschleunigungseinrichtung (76,77).

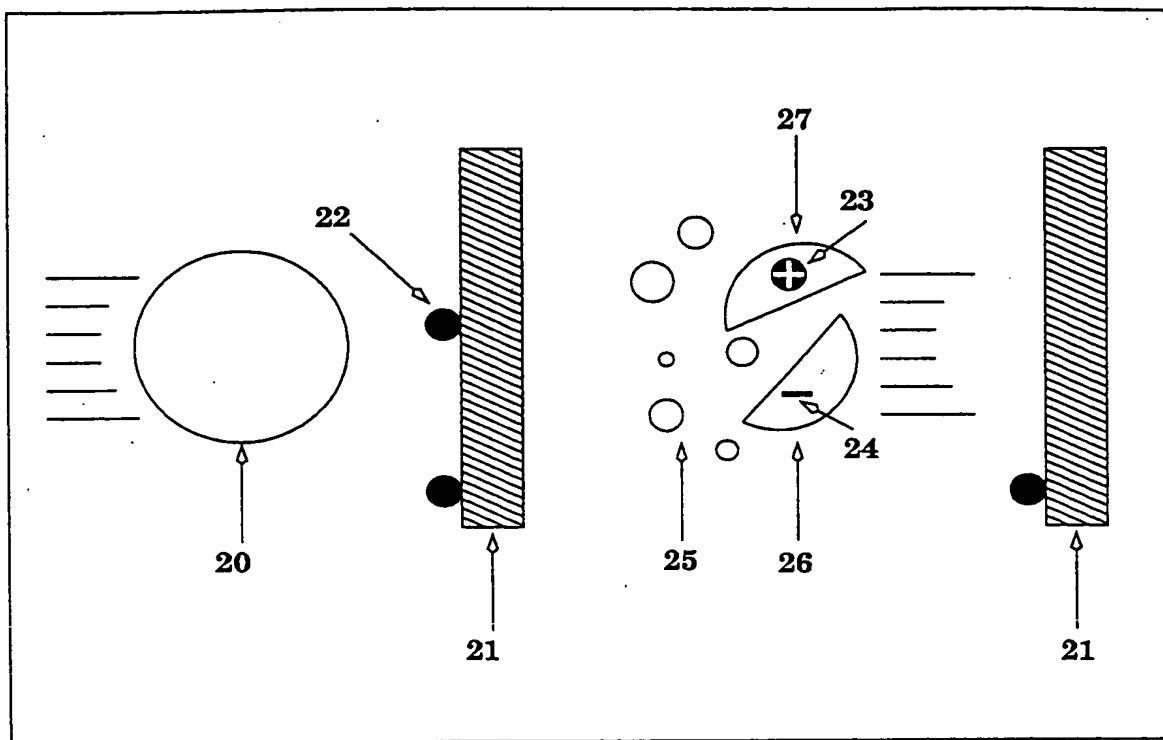
Figur 1



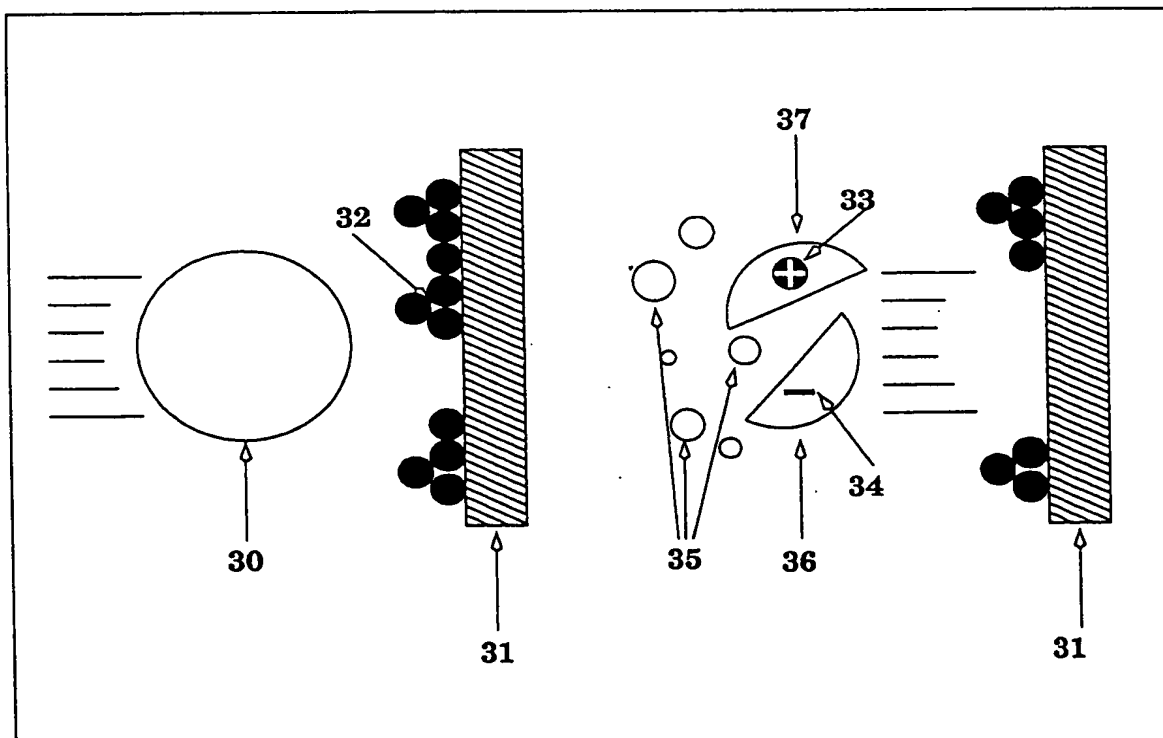
Figur 2



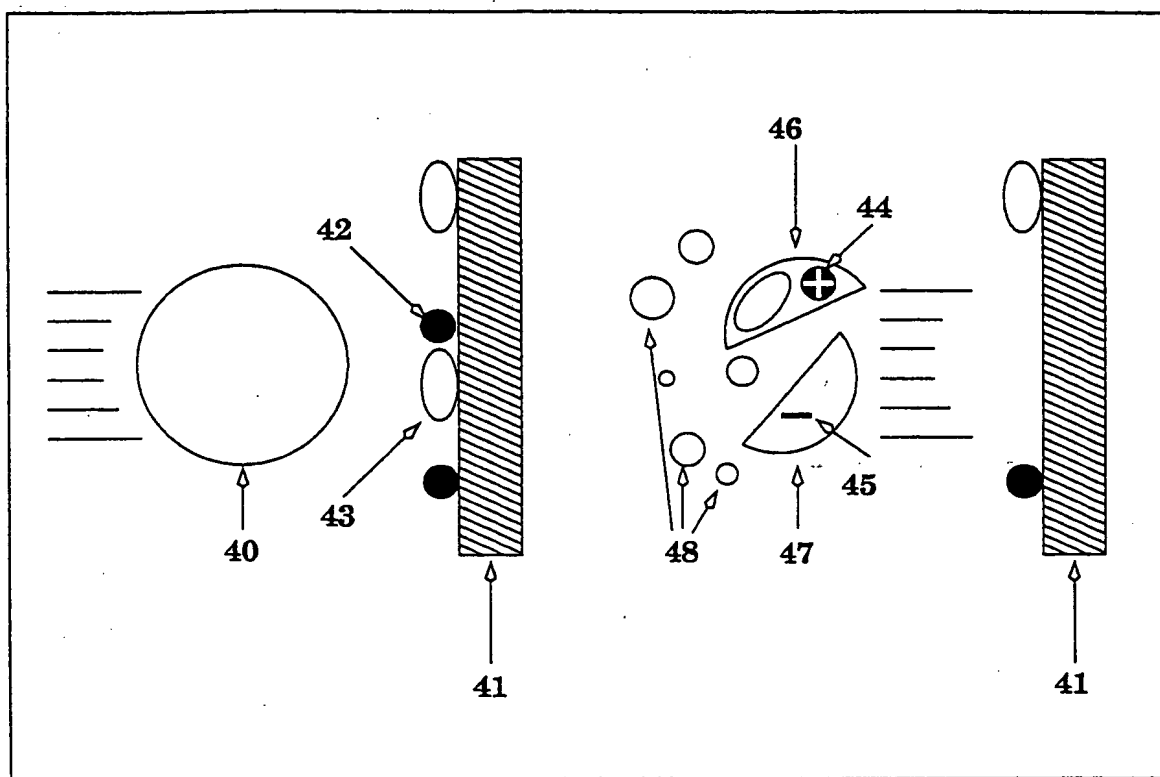
Figur 3



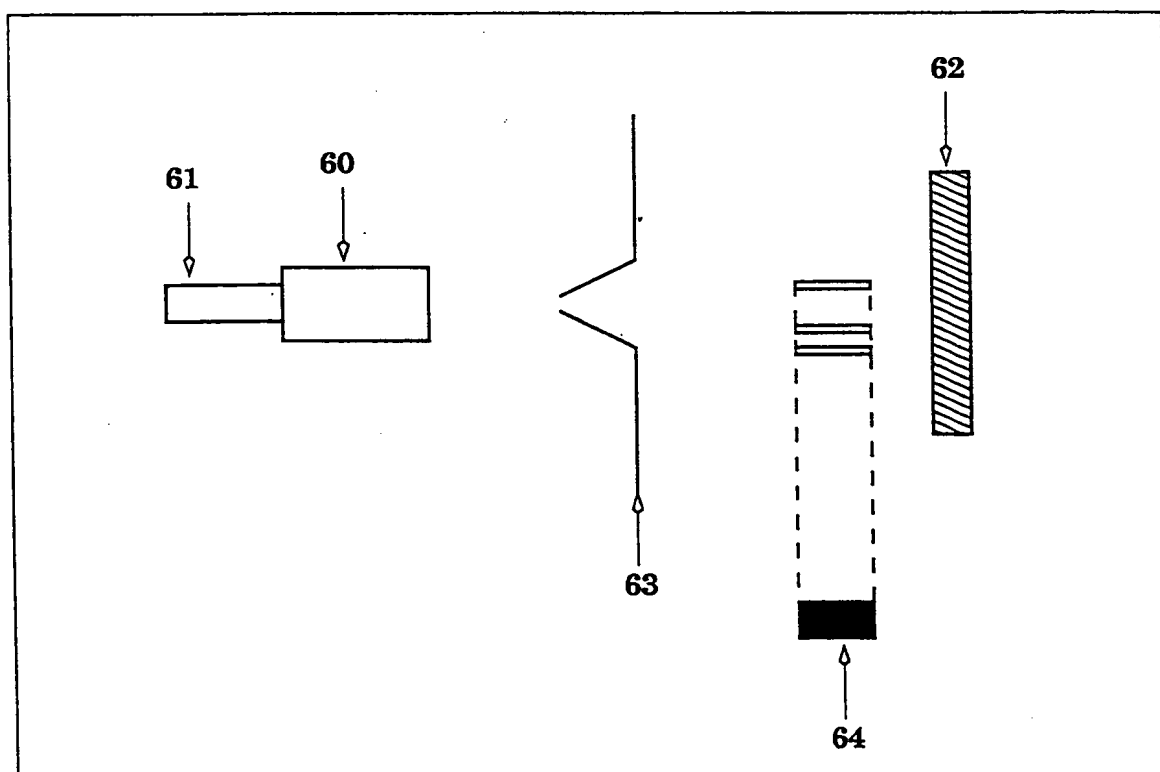
Figur 4



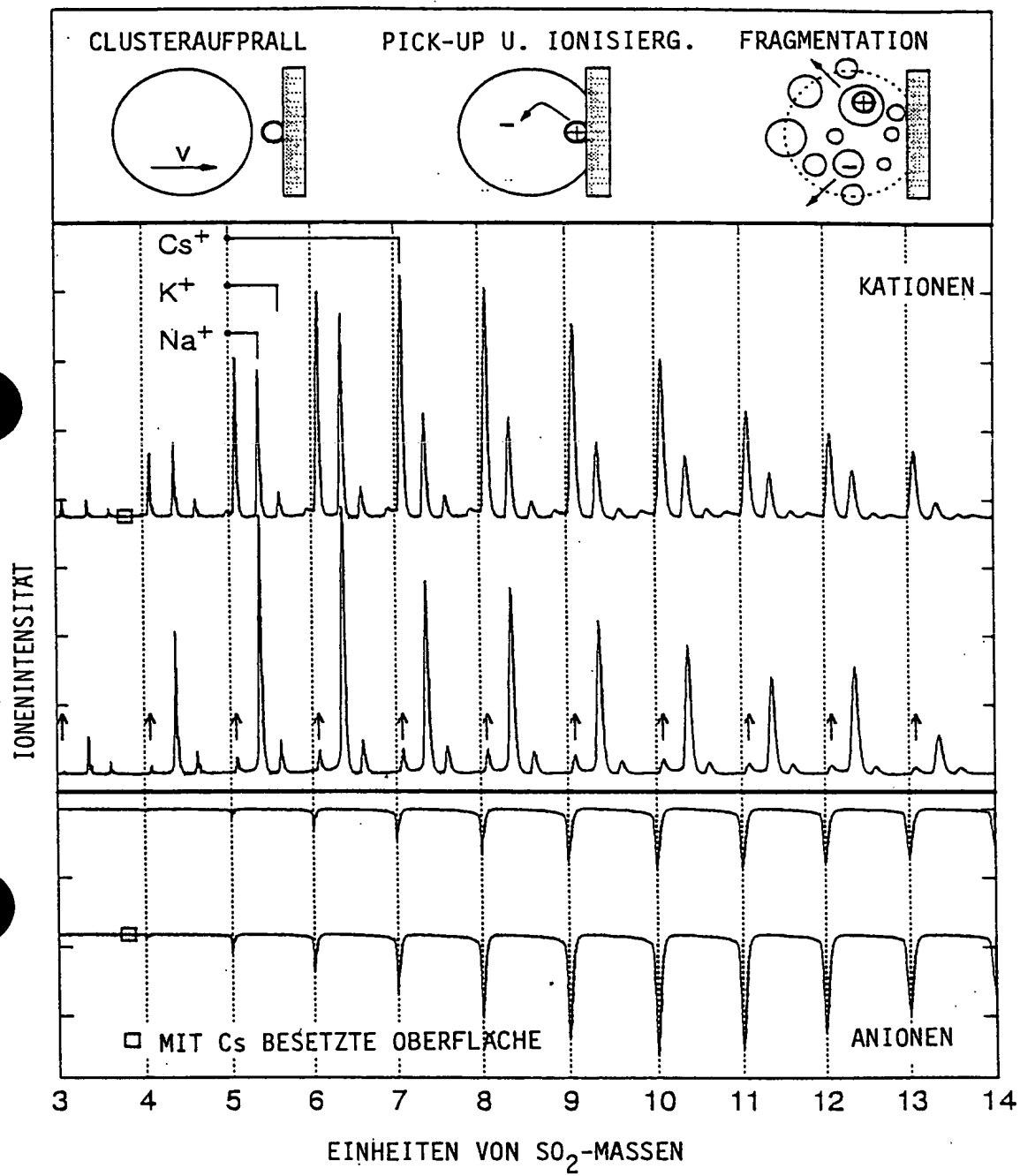
Figur 5



Figur 6



Figur 7



Figur 8

